

VERFAHREN ZUR VERMINDERUNG VON TRUEBUNGSBILDENDEN STOFFEN IN GETRAENKEN

Publication number: DD150078

Publication date: 1981-08-12

Inventor: MUEKE OSWALD; PRUEGEL MAXIMILIAN; PEUCKERT
WERNER; KOCHAN EGMONT

Applicant: MUEKE OSWALD; PRUEGEL MAXIMILIAN; PEUCKERT
WERNER; KOCHAN EGMONT

Classification:

- **International:** **B01D39/04; B01D39/02;** (IPC1-7): C12H1/04; C12H1/02

- **European:** B01D39/04

Application number: DD19800220222 19800407

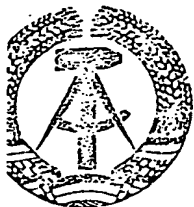
Priority number(s): DD19800220222 19800407

Report a data error here

Abstract not available for DD150078

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PATENTSCHRIFT 1 50 078

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 150 078 (44) 12.08.81 3 (51) C 12 H 1/02
C 12 H 1/04
(21) WP C 12 H / 220 222 (22) 07.04.80

71) siehe (72)

72) Müke, Oswald, Prof. Dr.habil. Dipl.-Ing.; Prügel, Maximilian, Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.; Peuckert, Werner, Dipl.-Chem.; Kochan, Egmont, DD

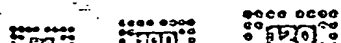
73) siehe (72)

74) Humboldt-Universität zu Berlin, Direktorat für Forschung, Büro für Neuerer- und Patentwesen, 1086 Berlin, Unter den Linden 6, Postfach 1297

54) Verfahren zur Verminderung von trübungsbildenden Stoffen in Getränken

57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Einsatz von kugelförmigen synthetischen Polymeren, vorzugsweise von Styrol- und/oder Acrylsäure-Divinylbenzol-Copolymerisaten mit speziellen reaktiven Gruppen zur Verminderung bzw. zur Entfernung von trübungsbildenden Stoffen (z.B. Gerbstoffverbindungen) in Getränken, wie z.B. Bier oder dessen Vorstufen Würze und Nachgüsse oder Wein, oder sonst u.a. Dabei befinden sich die in Kugelform in der Größenordnung von 0,3 bis 2,0 mm vorliegenden Polymerisate, die Gel- oder Netzstruktur besitzen können, als stationäre Phase in einem oder mehreren parallel zu betreibenden Aggregaten, vorzugsweise in Säulenform, durch die das Getränk unter Einhaltung bestimmter Verweilzeiten und bestimmter Temperaturen hindurchläuft oder hindurchgedrückt wird. Das Verfahren ist u.a. während der Filtration von Getränken anwendbar. Die eingesetzten Polymerisate können mit einfachen Mitteln regeneriert werden, dabei verbleibt das Polymerisat im Aggregat.

15 Seiten



Verfahren zur Verminderung von trübungsbildenden Stoffen in Getränken

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung von trübungsbildenden Stoffen in Getränken, vorzugsweise in Bier bzw. in verschiedenen seiner Vorstufen, wie zum Beispiel Würze oder die Nachgüsse, oder in Wein und Most, mit dem Ziel, die trübungsbildenden Bestandteile aus diesen Getränken zu entfernen und somit deren kolloidale Stabilität zu erhöhen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Getränke, speziell Bier, bei längerer Lagerung dazu neigen, eine nichtbiologische Trübung bzw. einen Bodensatz auszubilden. Diese Trübungen sind das Ergebnis von Reaktionen zwischen den verschiedenen kolloidal vorliegenden Bierinhaltsstoffen, in der Hauptsache zwischen Eiweißen und Gerbstoffen sowie auch durch Wechselwirkungen dieser beiden Stoffgruppen mit Kohlenhydraten. Auch in Wein und Most kommt es durch Gerbstoff- und Eiweißverbindungen zu kolloidalen Trübungen. Durch verschiedene Stabilisierungsvarianten kann man versuchen, die Ausbildung von Trübungen zu verhindern oder aber weitestgehend zu unterdrücken.

So ist zum Beispiel der Einsatz verschiedener Fällungsmittel bekannt, wie zum Beispiel der Tanninzusatz zur Bierwürze oder zum Bier, bei dem Eiweiße ausgefällt werden.

Durch Zugabe von Formaldehyd können Gerbstoffe (Polyphenole) unter Einbeziehung von Eiweißen ausgefällt werden. Auch Anthocyanogen- oder Kieselstoffsatz bewirkt das Ausfällen von Eiweißen.

Gelatinezusatz oder Zugabe von löslichem Polyamid (PVP) hingegen wirken fällend auf die Gerbstoffkomponenten. Ein Nachteil aller dieser Fällungsmittel ist aber, daß die Dosierung genauestens mit den möglichen auszufällenden Stoffen abgestimmt sein muß, da sonst Reste im Getränk gelöst verbleiben.

Eine Vielzahl von Stabilisierungsvorschlägen befaßt sich mit dem Einsatz von Adsorptionsmitteln sowohl für Eiweiße als auch für Polyphenole. Für Proteine kennt man als Adsorptionsmittel im wesentlichen Kieselsäurepräparate, wie zum Beispiel Kieselsäurexerogele, gefällte Kieselsäuren, Kieselsäuren mineralischen Ursprungs (Tone und deren Aufbereitungsprodukte) und Kieselsäurehydrogele. Aber auch Aktivkohle wird zur Eiweiß- und Gerbstoffadsorption vorgeschlagen.

Für die Adsorption von Polyphenolen wurde eine Anzahl von synthetisch hergestellten Mitteln (im wesentlichen synthetische Polymerverbindungen, wie Polyamide, Polyvinylactame, Polyacrylsäuren u.a.) vorgeschlagen.

Die DD-PS 111930 und 114278 schlagen die Herstellung von Polyamidpulver aus Polyamid durch Lösen in Schwefelsäure und anschließendes Ausfällen durch Verdünnen mit Wasser und den Einsatz dieses Pulvers mit oder ohne zusätzliche Bierklärmittel vor. Die DE-OS 2503614 schlägt die Verwendung von hochdispersen Kondensationspolymeren von Polyamid- und/oder Polyhydroxyverbindungen und Formaldehyd vor.

Es ist bekannt, daß die Zugabe von Adsorptionsmitteln zum Lagertank, also zum unfiltrierten Getränk, möglich ist. Durch Trubstoffe und Hefeteilchen wird hierbei aber die Aktivität stark vermindert. Das Mittel setzt sich nach einiger Zeit mit Trubteilchen am Boden des Tanks ab und muß mit diesen verworfen werden. Eine exakte Vorhersage der benötigten Stabilisierungsmittelmenge ist nicht möglich. Auch bei Zugabe des Adsorptionsmittels zu vorfiltriertem Bier und anschließendem Absetzenlassen entstehen Stabilisierungsmittelverluste, außerdem ist eine zeitlich versetzte zweite Filtration notwendig. Bei der Zudosierung dieser Stabilisierungsmittel zur Anschwemmfiltration wird ebenfalls die Aktivität des Mittels durch Trub- und Hefeteilchen vermindert, wenn das Getränk unfiltriert war. Der Kontakt des Adsorptionsmittels mit der Flüssigkeit ist hierbei allerdings verbessert, wohingegen das Stabilisierungsmittel zusammen mit dem Filterhilfsmittel nach der Filtration

verworfen werden muß. Es können auch Filtrationsverzögerungen auftreten, wenn die zum Teil hochfeinen Stabilisierungsmittel den Filter schneller zusetzen.

In der DE-OS 1442335 werden Polyamidfeinfasern zur Getränkebehandlung in Form von Filterplatten- oder Filterpapieren oder als Füllung von Filterkolonnen vorgeschlagen. Die DE-OS 2444947 beschreibt die Herstellung eines blattförmigen Filtermaterials zur Abscheidung von Polyphenolen aus feinen Polyamidfasern mit der mittleren Dicke von 0,05-10 μ m und der mittleren Faserlänge von 0,5-100 mm sowie den Zusatz von Cellulosefasern und von Oxiden, Hydroxiden und Hydraten von Aluminium, Titan, Silizium u.a. Dieser Einbau von Stabilisierungsmitteln in Filterschichten bringt oft wegen der schnellen Erschöpfung der Schichten Nachteile mit sich. Die nachlassende Wirkung der Schichten bedingt darüber hinaus ein chargenweises Auffangen und Vermischen des Getränkes. Die DE-OS 2648978 beschreibt ein Verfahren zur Stabilisierung von gerbstoff- und eiweißhaltigen Flüssigkeiten, bei dem die Flüssigkeit (filtriert oder zentrifugiert) mit Stabilisierungsmitteln behandelt wird, die aus Polyamiden (Polyvinylpolypyrrolidon) und aus Eiweißadsorptionsmitteln bestehen. Beide Adsorptionsmittelarten werden der Flüssigkeit zudosiert und in einem Filter abgeschieden. Mindestens ein Stabilisierungsmittel kann durch Natronlauge regeneriert werden. Diese Erfindung umgeht mehrere der genannten Nachteile. Die eingesetzten Stabilisierungsmittel müssen aber aus dem Stabilisierungsaggregat herausgespült werden, in einem zusätzlichen Aggregat mit dem Regenerierungsmittel behandelt, anschließend gewaschen und getrocknet (danach gegebenenfalls zerkleinert) werden und können danach erst einer weiteren Zudosierung zugeführt werden. Dabei gibt man an, daß möglicherweise beim Regenerieren gewisse Verluste des Eiweißadsorptionsmittels eintreten können, also muß die regenerierte Mischung noch auf die Zusammensetzung hin untersucht werden. Bei Verwendung eines Hydrogels als Eiweißadsorptionsmittel wird dieses beim Regenerieren aufgelöst und entfällt somit für weitere Stabilisierungen, wobei das PVPP als Polyphenoladsorptionsmittel im Stabilisierungsaggregat verbleiben kann. Durch ständige Zudosierung muß aber auch hier das Stabilisierungsmittel

aus dem Aggregat ausgetragen werden.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, unter Vermeidung der genannten Nachteile und mit einem Mindestaufwand an zusätzlichen Aggregaten, Arbeitsgängen und Hilfsmitteln und unter Verwendung von Aggregaten von im wesentlichen bekannter Bauweise eine wirtschaftliche Möglichkeit zur Erhöhung der kolloidalen Stabilität von Getränken zu schaffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verbesserung der nichtbiologischen Haltbarkeit von Getränken anzugeben, bei dem das Getränk mit einem besonders strukturierten und sicher wirkenden Mittel in Berührung gebracht wird. Das Mittel soll mehrfach und leicht regenerierbar sein.

Erfindungsgemäß sind das kugelförmige vernetzte Styrol-Copolymerisate, die mit verschiedenen aktiven Gruppen ausgestattet sind, wie z.B. Sulfonsäuregruppen, quarternäre Trimethylammoniumgruppen, quarternäre Dimethylhydroxyäthyl-ammoniumgruppen, tertiäre Aminogruppen oder Iminodiessigsäuregruppen oder kugelförmige vernetzte Acrylsäure-Copolymerisate mit Carbonsäuregruppen, oder Acrylsäure-Styrol-Copolymerisate sowohl mit einer Gelstruktur als auch mit Kanalstruktur.

Diese Polymerisate zeigen adsorptives Verhalten gegenüber verschiedenen Getränkeinhaltsstoffen, wie zum Beispiel gegenüber Polyphenolen im Bier oder im Wein oder in den Vorstufen von Bier (Würze, Nachgüsse) oder im Most.

Als Copolymerisate sind bifunktionelle, vernetzende, polymerisationsfähige Reaktionspartner bekannt, wie z.B. Divinylbenzol. Die kugelförmigen Polymerisate liegen dabei im Korngrößenbereich von etwa 0,3-1,6 mm (in einzelnen Fällen auch bis 2,0 mm) im meist feuchten und somit gequollenen Zustand vor. Verwendbar sind auch Produkte mit geringeren Korngrößen als 0,3 mm, wenn ein damit verbundener Druckanstieg in Kauf genommen werden kann. Dabei werden die kugelförmigen, feuchten und gequollenen Polymerisate in ein Reaktionsgefäß gebracht, in dem sie als stationäre Phase vorliegen, an der sich die Flüssigkeit

(mobile Phase) vorbeibewegt, oder aber - im Falle von Kanalstrukturen der Polymerisate - in die die Flüssigkeit eindringt, wobei die Wirksamkeit wesentlich erhöht wird. Die jeweiligen aktiven Gruppen neigen dazu, mit den geeigneten - trübungsbildenden - Inhaltsstoffen der Getränke, bevorzugt mit den Polyphenolen, in Wechselwirkung zu treten und diese

- durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen,
- oder im Falle von partiell ionisiert vorliegenden Molekülen durch ionische Wechselwirkungen (analog der Ionenaustauschvorgänge)
- oder beim Vorliegen einer geeigneten porösen Struktur durch oberflächenenergiespezifische Reaktionen,
- oder beim Vorliegen von komplexbildenden Gruppen an der stationären Phase durch Ausbildung von Chelatbindungen aus der mobilen Phase zu entfernen und an die Polymerisate adsorptiv zu binden.

Kugelförmige Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisate oder Acrylsäure-Divinylbenzol-Copolymerisate oder Acrylsäure-Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisate im Sinne der Erfindung sind handelsübliche Ionenaustauscher, Entfärberharze und Adsorberharze.

Die letztgenannten Bezeichnungen haben sich geprägt nach den jeweils bekannten Haupteinsatzgebieten der Polymerisate und sollen hier nicht einschränkend verwendet werden, sondern entsprechen den umgangsblichen Bezeichnungen.

Die Auslieferung dieser Produkte erfolgt bei Ionenaustauschern häufig in neutraler Form, oft auch in regenerierter (H^+ - oder OH^- -beladener) Form, bei Entfärber- und Adsorberharzen in neutraler Form.

Der Einsatz erfolgt zweckmäßigerweise analog der Wasserenthärtung und -entsalzung in Säulenaggregaten. Dazu können handelsübliche "Ionenaustauschersäulen" aus Glas oder aus nichtrostendem Stahl eingesetzt werden, aber auch geeignete Filterapparaturen oder entsprechend modifizierte Anschwemmfilter.

Damit die Belastung der Harze durch organische Teilchen nicht zu hoch und die Wirkung dadurch nicht vermindert wird, setzt man vorzugsweise vorfiltrierte Flüssigkeiten ein und kann je

nach zu erreichender Qualität eine Stabilisierung mit einem Eiweißadsorptionsmittel bei der Vorfiltration durchführen als auch eine Feinfiltration mit Schichtenfilter anschließen. Die Durchflußgeschwindigkeit wird je nach gewünschter Kontaktzeit und entsprechend der Filtrationsgeschwindigkeit eingestellt.

Auf die gleiche Art und Weise kann man auch Getränkevorstufen, wie - im Falle von Bier - Würze und Nachgüsse, bei entsprechender Vorklärung behandeln.

Die Filtration mit Stabilisierung findet im Falle von Bier bei den üblichen Filtrationstemperaturen, vorzugsweise bei -5°C bis $+15^{\circ}\text{C}$ statt.

Würze und Nachgüsse können bei höheren Temperaturen behandelt werden, je nach Verträglichkeit des betreffenden Harztyps bis zu 95°C .

Nachdem eine Harzfällung erschöpft ist, empfiehlt sich eine gründliche Rückspülung im Gegenstrom zur Entfernung von Trubstoffen. Dabei sind Volumenveränderungen in Abhängigkeit vom Typ zu beachten.

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Mittel lassen sich relativ leicht regenerieren. Das Regenerierungsmittel hängt von der gewünschten Beladungsart ab. Vorzugsweise werden eingesetzt:

Natronlauge	0,5 - 6 %
NaCl-Lösung	5 - 12 %
Alkaliacetat-Lösung	5 - 10 %
Mineralsäure	3 - 10 %

Man wird vorzugsweise mit neutralem Regenerierungsmittel arbeiten.

Die Regenerierung kann im Gleich- oder im Gegenstrom erfolgen, der zuletzt eingesetzte Regenerierungsmittelteil läßt sich bei einer folgenden Regenerierung als Vorlauf verwenden. Die Regenerierungszeiten variieren je nach Typ von ca. 30-90 Minuten, die Regeneriertemperatur kann je nach Typ im Bereich von $15-90^{\circ}\text{C}$, bei einigen Typen nur bei Temperaturen bis 60°C liegen. Die gewählten Einsatzmengen von Polymerisat bzw. die Durchsatzmengen von zu behandelnder Flüssigkeit hängt ab von der gewünschten Verminderung der polyphenolischen Substanzen und der Adsorptionsfähigkeit des Harzes sowie von der in der Flüssigkeit vorhandenen Polyphenolmenge. Die adsorbierte Polyphenol-

menge kann spektrophotometrisch (gegebenenfalls sogar kontinuierlich) überwacht werden.

Es ist vorteilhaft, mehrere Stabilisierungssäulen wechselseitig zu betreiben und jeweils immer die nicht benötigten zu regenerieren und bis zum folgenden Einsatz mit Wasser zu spülen. Bei der Kombination mehrerer Säulen mit unterschiedlichem Erschöpfungsgrad und dem Zuschalten einer regenerierten Säule bei gleichzeitigem Abschalten einer erschöpften ist es möglich, auf ein Aufsammeln der Chargen und anschließendes Vermischen der stabilisierten Flüssigkeit zur Erzielung einer einheitlichen Qualität zu verzichten.

Von Zeit zu Zeit müssen die Polymerisate wegen der zwangsläufig auftretenden hohen Belastung durch organisches Material gründlich gereinigt werden, die Verfahrensweise variiert je nach Typ. Es empfiehlt sich die ständige Kontrolle auf Mikroorganismen und die Verhinderung des Zutritts von Luft.

Da die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Mittel in vielen Fällen bereits seit langer Zeit für die Behandlung von Trinkwasser und Lebensmitteln eingesetzt werden, können sie ebenfalls für Getränke eingesetzt werden. Den Harzen gegebenenfalls anhaftende Lösungsmittelreste werden vor der Erstbenutzung mit reichlich Wasser ausgespült. In speziellen Fällen empfiehlt sich ein Durchblasen von Wasserdampf durch das sich im Aggregat befindliche Material.

Die Stabilisierung mit den erfindungsgemäß vorgeschlagenen Mitteln stellt ein Recycling-Verfahren dar. Die Regenerierbarkeit der Mittel sowie der relativ geringe apparative Aufwand machen das Verfahren wirtschaftlich. Der Wirkungsgrad der Stabilisierungsmittel ist dadurch gegenüber anderen Mitteln größer. Das Verfahren ist umweltfreundlich. Da ein Teil der erfindungsgemäß genannten Mittel auch spezifisch auf Schwermetallionen wirkt, kann bei Anwendung dieser Mittel gleichzeitig ein möglicherweise hoher Schwermetallionenanteil reduziert werden, was zur weiteren Verbesserung der Stabilität des kolloiden Systems führt, da Schwermetallionen im Bier z.B. die Kondensationsreaktionen von niederen Polyphenolen zu höheren katalysieren, die ihrerseits sehr trübungsaktiv sind.

Weiterhin wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Mittel den Anteil der für die Farbe des Getränkes verantwortlichen Verbindungen reduzieren und somit für die Farbregulierung eingesetzt werden können.

Enthalten die erfindungsgemäß genannten Mittel kationen- bzw. anionenaustauschende Gruppen, so ist ebenfalls eine pH-Regulierung möglich, die besonders bei der Behandlung von Getränkavorstufen, wie z.B. Bierwürze, Nachgüsse oder Most zur Einstellung von günstigen pH-Verhältnissen führen kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht den Einsatz von synthetischen Polymeren (Harzen) in Adsorptionsaggregaten, in denen die Harze ohne zusätzliches Austragen regeneriert werden können. Der Einsatz der Adsorptionsaggregate ist für vorgeklärte oder wenigstens teilweise vorgeklärte Flüssigkeiten, wie z.B. Bier, Bierwürze, Nachgüsse, Wein oder Most möglich.

Ausführungsbeispiele

1. Beispiel

Hier wurde die Adsorptionsfähigkeit der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Mittel durch einen scharfen Test überprüft. Es wurden jeweils 3 g getrocknetes Polymerisat bzw. 3 g der trockenen Vergleichssubstanzen Polyamidpulver und PVPP-Pulver (Polyclar AT) mit jeweils 40 ml einer bestimmten Biersorte 40 Minuten lang in einem 50 ml-Schüttelzylinder auf einer Schüttelmaschine bewegt. Anschließend wurde das Bier über eine Glasfilternutsche mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt und die Gesamt-Polyphenolmenge (PP) nach Krüger/Bielig "Betriebs- und Qualitätskontrolle in Brauerei und alkoholfreier Getränkeindustrie", Verlag Paul Paray, Berlin 1976, S. 252-254, sowie die Anthocyanogenmenge (AC) nach Krüger/Bielig (s.o.) S. 254-258, bestimmt.

Beim Bier handelte es sich um ein Berliner Pilsner Spezial.

Ergebnisse:

eingesetzte Substanz	mg/l	<u>Polyphenole</u>		mg/l	<u>Anthocyanogene</u>	
		Abnahme gegen NB mg/l	Abnahme gegen NB %		Abnahme gegen NB mg/l	Abnahme gegen NB %
Nullbier (NB)	226	-	-	39	-	-
Wofatit ES	50	176	78	2	37	95
Wofatit EA 60	59	167	74	1	38	97
Wofatit AD 41	50	176	78	7	32	82
Wofatit MC 50	104	122	54	-	-	-
Wofatit SBW	99	127	56	9	30	76
Adsorberharz	106	120	53	18	21	53
Polyamid	86	140	62	1	38	97
Polyclar AT	54	172	76	-	-	-

Die einzelnen Substanzen können wie folgt charakterisiert werden:

- Wofatit ES : ist ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat mit quarternären Trimethylammoniumgruppen mit Gelstruktur,
- Wofatit EA 60: ist ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat mit quarternären Trimethylammoniumgruppen mit Kanalstruktur,
- Wofatit AD 41: ist ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat mit tertiären Dimethylaminogruppen mit Kanalstruktur,
- Wofatit MC 50: ist ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat mit Iminodiessigsäure- und Aminoessigsäure-Gruppen,
- Wofatit SBW : ist ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat mit quarternären Trimethylammonium-Gruppen,
- Adsorberharz : ist ein Acrylsäure-Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat,
- Polyamid : ist ein Polyamidpulver vom Nylontyp 66
- Polyclar AT : ist ein unlösliches Polyvinylpyrrolidon-Pulver.

Wie im angeführten Beispiel an Hand der Gesamt-Polyphenol-Werte gezeigt wird, ist von den Harzen Wofatit ES, EA 60, AD 41 ein ebenso gutes Ergebnis erbracht worden, wie von Polyclar AT. Auch Wofatit MC 50, Wofatit SBW und das Adsorberharz-Muster zeigen noch ein gutes Adsorptionsverhalten zu Polyphenolen.

In der Wirkung auf Anthocyanogene verhalten sich Wofatit ES und EA 60 wie Polyamid (von dem man eine 100 %ige AC-Entfernung erwartet). Auch Wofatit AD 41 und Wofatit SBW zeigen ein gutes Adsorptionsvermögen gegenüber Anthocyanogenen.

Die Verwendung von Wofatit-Typen sollen den Gegenstand der Erfindung erläutern, ihn aber nicht auf Wofatite oder nur auf die angeführten Typen beschränken.

2. Beispiel

Vorfiltriertes Bier vom Typ Pilsator wurde über eine Glassäule geleitet, die jeweils mit einem Liter ausreichend gewaschenem Polymerisat der unten aufgeführten Typen gefüllt war. Es handelte sich hierbei um eine Versuchsanlage von 100 mm Säulendurchmesser und 1000 mm Säulenhöhe. Es wurde mit einer Durchsatzgeschwindigkeit von ca. 1 l/Minute gearbeitet.

Das Bier wurde nach der Behandlung in 0,33 l-Bügelverschlußflaschen gefüllt und Forciertests unterworfen (nach Krüger/Bielig, s.o., S. 228-230).

Vergleichsweise dazu wurde eine zweite Charge des gleichen Bieres mit Polyamidpulver, Polyclar AT und Stabiquick 360 behandelt. Diese drei Produkte wurden über eine Dosiervorrichtung dem Bierstrom zur Anschwemmfiltration zugeführt. Parallel dazu wurde jeweils ein Teil unbehandeltes, einfach filtriertes Bier als Nullbier betrachtet.

Ergebnisse:

Behandlungsart	• Warmtage Forciertest 6/1 - 40°C		Warmtage Forciertest 1/1 - 60°C	
	WT	Zunahme gegen NB	WT	Zunahme gegen NB
1. Nullbier	2,85	-	1,29	-
Wofatit SBW	3,25	0,67	2,35	1,06
Wofatit MC 50	31,60	28,75	3,50	2,21
Wofatit ES	14,20	11,35	2,58	1,29
Wofatit EA 60	14,80	11,95	2,37	1,08
2. Nullbier	1,97	-	1,03	-
Stabiquick 360	3,63	1,66	0,97	-0,06
Polyamid	6,37	1,40	1,00	-0,03
Polyclar AT	9,55	7,58	2,27	1,24

Wie aus der Zunahme der Warmtage bei den einzelnen Forciertests zu ersehen ist, bringen die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Polymerverbindungen eine zum Teil beträchtlich größere Zunahme der Warmtage, was auf eine bedeutende Verbesserung der Haltbarkeit des betreffenden Bieres hindeutet.

3. Beispiel

Die Wofatite KPS und SBW wurden im Labor auf Regenerierfähigkeit untersucht. Beide Mittel wiesen nach dem 20. Behandlungs-/Regenerierzyklus noch die gleiche Wirksamkeit wie die unbehandelten Ausgangsprodukte auf. In der Adsorptionsfähigkeit war keine Tendenz des Erschöpfens oder der Zunahme zu erkennen. Die Werte schwankten um $\pm 5\%$.

4. Beispiel

Von der Biersorte Berliner Pilsner Spezial wurden die Nachgüsse mit einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat mit quarternären Trimethylammoniumgruppen mit Gelstruktur, das sich in einer Glassäule befand, behandelt.

Dabei wurden die Gesamtpolyphenole, die Anthocyanogene (siehe Beispiel 1), der pH-Wert mit einem pH-Meßgerät, die Farbe nach TGL 25497, Blatt 2 bestimmt.

1. Nachguß Zeitdauer ca. 45 Minuten

Nr.	Zeitpunkt der Probenahme	pH-Wert	Farbe (EBC)	Gesamtpolyphenole (mg/l)	Anthocyano-gene (mg/l)
1.	Beginn				
	unbehandelt	5,61	4,9	157	53
	behandelt	5,62	2,6	29	5
2.	nach 20 Min.				
	unbehandelt	5,53	2,1	148	44
	behandelt	5,55	1,8	30	8
3.	nach 35 Min.				
	unbehandelt	5,56	1,7	56	42
	behandelt	5,58	1,2	25	3
4.	nach 45 Min.				
	Ø behandelter Nachguß	5,55	1,4	27	5

3. Nachguß Zeitdauer ca. 35 Minuten

Nr.	Zeitpunkt der Probenahme	pH-Wert	Farbe (EBC)	Gesamtpolyphenole (mg/l)	Anthocyano-gene (mg/l)
1.	Beginn				
	unbehandelt	5,50	2,8	82	34
	behandelt	5,58	0,8	33	5
2.	nach 20 Min.				
	unbehandelt	5,83	2,3	34	15
	behandelt	5,65	0,3	14	3
3.	nach 35 Min.				
	unbehandelt	5,80	0,1	34	18
	behandelt	5,70	0	13	3
4.	nach 35 Min.				
	Ø behandelter Nachguß	5,66	0,1	14	3

Die mit Nr. 4 bezeichneten Proben sind Durchschnittsproben der gesamten behandelten Flüssigkeitsmenge.

Bei beiden Nachgüssen ist eine deutliche Abnahme der Gesamtpolyphenole und der Anthocyanogene zu erkennen. Eine Farbabnahme ist ebenfalls zu verzeichnen.

Besonders beim 3. Nachguß wird deutlich, daß eine Behandlung mit dem erfindungsgemäß vorgeschlagenen Mittel den pH-Wert in einen für Bierwürze günstigeren Bereich hin verändert.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Verminderung von trübungsbildenden Stoffen von Getränken, wie zum Beispiel Bier und dessen Vorstufen Würze und Nachgüsse oder Wein und Most, die vorfiltriert sein können, gekennzeichnet dadurch, daß das vorzugsweise vorfiltrierte Getränk über eine aus kugelförmigen Polymerisaten aus Styrol- und/oder Acrylsäure-Divinylbenzol-Copolymerisaten mit speziellen aktiven Gruppen bestehenden stationären Phase (Stabilisierungsmittel), die sich in einem oder mehreren Aggregaten befindet, geleitet wird und bei dem die stationäre Phase zur Wiederverwendung regeneriert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei den aktiven Gruppen um solche handelt, die zur Wasserstoffbrückenbindung oder zu Ionenaustauschvorgängen oder zur Chemisorption oder zur Bildung von Chelatbindungen befähigt sind.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei den aktiven Gruppen um Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Carbonylgruppen, Aminogruppen, Sulfonsäuregruppen, quaternäre Trimethylammoniumgruppen, quaternäre Dimethylhydroxyäthyl-ammonium-Gruppen, tertiäre Dimethylaminogruppen, Iminodiessigsäuregruppen, Aminoessigsäuregruppen u.a. handelt.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die kugelförmigen Polymerisate Gel- und/oder Kanalstruktur und eine Größe von 0,3 bis 2,0 mm besitzen.
5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die kugelförmigen Polymerisate je nach aktiver Gruppe und damit verbundener Beladungsart mit sauren Mitteln, vorzugsweise mit Mineralsäuren, mit basischen Mitteln, vorzugsweise mit Natronlauge, oder mit neutralen Mitteln, vorzugsweise mit Kochsalzlösung oder mit Alkaliacetatlösung regeneriert werden.

6. Verfahren nach den Punkten 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Behandlung der Getränke bei Temperaturen zwischen - 5 und + 15°C stattfindet.
7. Verfahren nach den Punkten 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Behandlung von Getränkevorstufen, wie z.B. Bierwürze oder Nachgüsse, bei Temperaturen von 0 bis 95°C erfolgt.
8. Verfahren nach den Punkten 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß die Kontaktzeit der Getränke oder der Vorstufen mit dem jeweiligen Stabilisierungsmittel zwischen 1 und 8 Minuten, vorzugsweise zwischen 3 und 5 Minuten beträgt.
9. Verfahren nach den Punkten 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß das verwendete kugelförmige Polymerisat gleichzeitig die Konzentration der Schwermetallionen verringern kann.
10. Verfahren nach den Punkten 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß das verwendete kugelförmige Polymerisat eine Aufhellung des behandelten Getränkes bewirken kann.
11. Verfahren nach den Punkten 1 bis 10, gekennzeichnet dadurch, daß das verwendete kugelförmige Polymerisat zur pH-Regulierung eingesetzt wird.
12. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Stabilisierungsaggregate aus herkömmlichen Ionenaustauschersäulen bzw. aus Teilen von Wasserbehandlungsanlagen aus Glas oder anderem chemisch beständigem Material oder aus geeigneten oder entsprechend modifizierten Filterapparaturen bestehen.
13. Verfahren nach den Punkten 1 und 12, gekennzeichnet dadurch, daß wahlweise mehrere Aggregate parallel oder hintereinandergeschaltet betrieben werden können.

THIS PAGE BLANK (USPTO)